

非晶質カルコゲナイド半導体の光誘起構造変化に関する研究

著者	宇津木 靖
号	513
発行年	1980
URL	http://hdl.handle.net/10097/11462

氏 名	宇 津 木	やすし 靖
授 与 学 位	工 学 博 士	
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 55 年 11 月 12 日	
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項	
最 終 学 歴	昭 和 46 年 3 月	
	東北大学大学院理学研究科物理学専攻修士課程修了	
学 位 論 文 題 目	非晶質カルコゲナイド半導体の光誘起構造変化に関する研究	
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 高橋 正	東北大学教授 柴田 幸男
	東北大学教授 稲場 文男	東北大学教授 藤崎 春雄

論 文 内 容 要 旨

本研究においては、光情報記録材料としての非晶質カルコゲナイド半導体の開発を目的とし、「光誘起構造変化」（光黒化現象）を研究の対象として、その電子構造、非晶質構造、光学的ならびに化学的特性変化等を系統的に、詳細に調べて、初めてそのメカニズムを確定的に提示し、更にそれに関連した応用の可能性を検討した。本論文は、それらの研究成果をとりまとめたもので、全文7章よりなる。以下に、各章毎に順を追ってその要旨を述べる。

第1章 序 論

本章では初めに本研究の背景について歴史的に概説し、基礎と実用研究とが互に関連し合い、発展してきた経過を記述した。次に、本研究の光黒化現象の機構解明と応用開発という目的を述べ、それが非晶質固体の本質を解き明かし、新しい概念を導くと共に、優れた光応用の可能性をもつ意義を明らかにした。更に、本研究を進める基本姿勢として、基礎研究の成果を技術的進展に繋げる努力と、現象の機構解明の手法とを示し、引きつづき、本論文の構成を述べた。

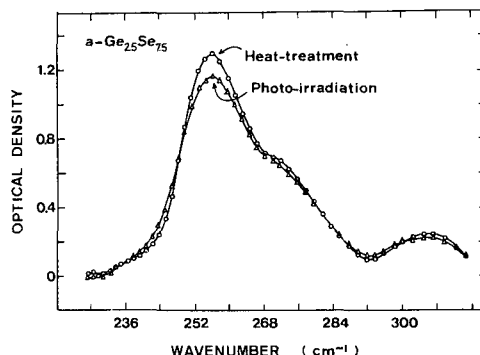
第2章 光誘起構造不規則性

光黒化現象の系統的把握が不足し、更には物理機構を推察するに当たっての微細構造論的アプローチが欠落しているのが現状である。

本章では光黒化現象の基本特性の詳細を検討し、現象の本質を原子配列に関する構造、及び電子構造に遡って求めた結果を論述する。

まず、光黒化現象に Moss 則が成立することを指摘し、光照射による屈折率、吸収端変化量の推測を容易にした後、長波長域での屈折率変化の周波数分散特性を初めて示して、原子分極率変化による屈折率変化の存在することを明らかにした。即ち、全屈折率分散特性変化はギャップ、エネルギー変化、原子配列構造変化および光誘起体積膨張の三種の現象に起因することを結論づけた。

Ge-Se 系ガラス薄膜についての光誘起吸収端シフトの組成応答特性が、化学量論的組成 (GeSe_2) で最大感度を示した事実は、イオン性結合を与える Ge-Se 結合の重要性を示したものとして捉えてよい。更には、テルル系ガラスで光照射効果の無いことも確認され、現象の組成特性が系統的に整理された。電子構造を直接、実験的に決定することを X 線励起光電子分光法で試みた。Ge-Se 系ガラスの価電子帯スペクトルの積分強度比から電子構造が決定され



(図.1) 熱処理と光照射による遠赤外吸収スペクトルの可逆的变化 (非晶質 Ge-Se)

たが、その特徴は孤立電子対と結合電子が強く局在していることである。熱処理と光照射による可逆的スペクトル変化が、フェルミ・レベル直下価電子帯スペクトルの形状変化および内殻電子準位の結合エネルギー・シフトという形で初めて捉えられた。非晶質構造に関しては、遠赤外光吸収、ラマン散乱特性実験が駆使され、これらの手法が現象解明に対し最も有効であることが実証された。Ge-Se、As-Se 系ガラスに対する熱処理と光照射は、これらの非対称結合伸縮振動モード・スペクトルに可逆的な変化を与える (図.1)。

これらのスペクトル解析から、非晶質構造における無秩序原子配列の程度の変化、特にその主因として、局所的な結合角度の構造不規則性変化が初めて実験的に証拠づけられたと結論した。局所的結合角度不規則性変化は X 線励起光電子分光法実験結果からも支持され、更には、光誘起長波長域屈折率増加、光誘起体積膨張の巨視的現象とも理論的に関連づけられる。これらから、光誘起構造不規則性の新概念が提唱された。

第 3 章 強い電子 - 格子相互作用

光黒化現象、光誘起構造変化の素過程解明に資する事実は、それがバンド間遷移電子で誘起されることに限られている。これが非晶質カルコゲナイドの本質的特徴から理解される必要がある。本章では、光学基礎吸収端の特徴を詳細に論じ、この要求に答えた。

低吸収領域の温度特性実験は正確に、本系に Urbach-Mathiesen 則が成立することを示しており、吸収端は電子-格子振動相互作用により決定されるとしてよい。特筆すべき事は、この格子振動モードが光誘起スペクトル変化を呈した非対称伸縮振動モードに他ならぬ点である。つづ

いて、低吸収領域の光照射効果実験から、光誘起構造不規則性効果と吸収端形状変化との強い相互関連が捉えられ、原子変位の二乗平均の重要性を明確にした。

更に、それが熱的格子揺ぎに相当することが指摘され、これらから熱的凍結の概念が与えられた。次に、電子-格子相互作用定数が各種組成カルコゲナイド・ガラスについて導出され、他の半導体、アルカリ・ハライド等の固体よりも強い相互作用を示す固体であることを初めて、具体的に示した。これが本現象の誘因の1つである事は、Ge-Se系ガラスについて、相互作用定数(σ)と光黒化量($|\Delta E_{go}|$)の組成依存性の明確な対応性の実証された事からも結論される(図・2)。以上から、非晶質カルコゲナイド半導体における強い電子-格子相互作用の概念が提唱され、非晶質カルコゲナイド半導体に対する新しい見方が示された。

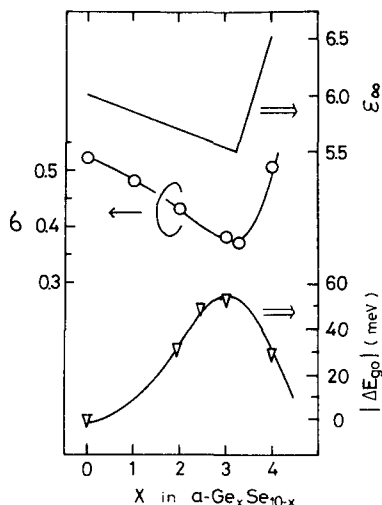


図. 2 光黒化量($|\Delta E_{go}|$), 相互作用定数(σ)および光学的誘電率(ϵ_∞)の組成依存性。
(非晶質Ge-Se), 相互作用は σ に逆比例する。

第4章 光誘起構造変化の物理機構

本章では、第2章、第3章で提示された新概念を基に、非晶質カルコゲナイド半導体の光誘起構造変化の物理機構を統一的に論じた。

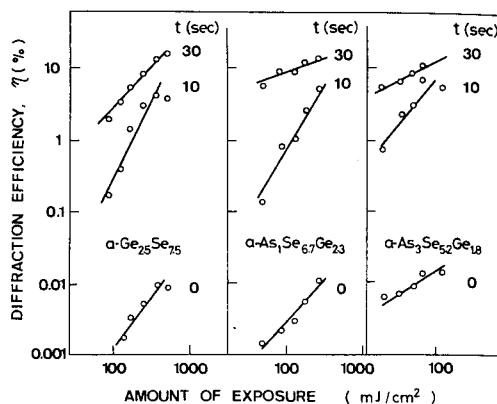
まず、これらの新概念を中心に、光誘起構造変化に附随する各種現象を関連づけた。つづいて、局在化電子・格子歪みモデルという新しい構造配位モデルを提示し、これによって光黒化現象、光誘起構造不規則性の特徴が初めて、矛盾なく理解されることを論述した。その最大の特徴は、光励起電子とGe-Se結合あるいはAs-Se結合の局所的格子振動との相互作用の結果、強い格子緩和が生ずる、とする点にある。相互作用の要因となる歪みポテンシャルの大小を決める光学的誘電率(ϵ_∞)が光黒化量($|\Delta E_{go}|$)とよい対応をなすのもこれを支持している(図.2)。最後に、他のモデルを上記の2つの概念および他の実験事実でもって吟味し、適当でないことを述べた。

第5章 高密度記録レリーフ型ホログラムへの応用

本章では、光化学エッチング現象(光化学反応)を利用した新しい光応用技術が提示された。第2章での光誘起構造不規則性の増大特性から推測された露光量に応じた連続的な化学エッチング速度変化が見いだされた事により、初めて、レリーフ型回折格子、高密度記録レリーフ型位相ホログラムが開発された。

まず、光化学反応の組成依存性、エッチング技術の検討から、レリーフ型ホログラム用カルコゲナイド薄膜組成及びエッチング条件が特定されたのち、二光束干渉により、格子間隔が $0.8 \mu\text{m}$ 程度の正弦波状ホログラフィック回折格子が作製された。更に、 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 大の薄膜に 1.2 mm 径フーリエ変換ホログラムが400個記録された高密度記録レリーフ型位相

ホログラムを具体的に示した。光情報記録のレリーフ化により、再生画像の明るさは飛躍的に増大し、記録感度を10～1000倍増大させる事に成功した事が、露光量対回折効率特性結果から判明した(図・3)。ホログラム品質については、ビット・パターン再生像で検討し、信号光強度対雑音光強度比が40 dB以上あることを指摘した。更に、中間調の検討も行い、本技術がアナログ画像、デジタル画像の双方について、優れた高密度画像記録技術であることを実証した。



図・3 露光量対回折効率特性。化学エッチング時間(t)をパラメータとしている。

第6章 半導体表面加工とホログラム複製への応用

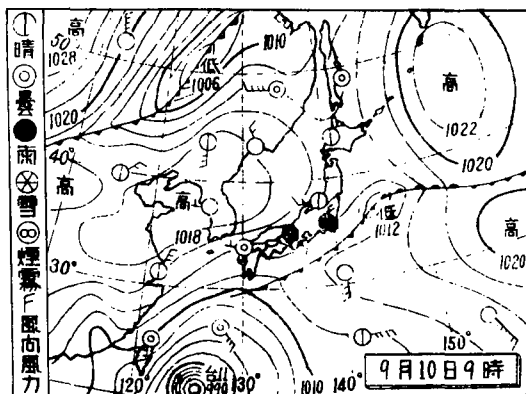
本章では、第5章で示した情報蓄積技術を発展させ、非晶質カルコゲナイド膜上の蓄積情報を他に転写する試みを述べた。

まず、非晶質カルコゲナイド半導体の耐スパッタ・エッチング特性が有機系フォトレジストのそれより優れていることが指摘された。この特性を生かし、非晶質カルコゲナイド膜をマスクとするスパッタリングによって、GaAs半導体表面にレリーフ型のホログラフィック回折格子の形成に成功した。非晶質カルコゲナイドおよびGaAs半導体回折格子の回折効率の相関、回折効率の入射光角度依存性の検討から、GaAs半導体回折格子の格子形状を明らかにした。つづいて、非晶質カルコゲナイド半導体の大きな硬度特性に着目し、実用上、重要な位置を占める新しい型押しホログラム複製方法を提案した。非晶質As₁Se_{6.7}Ge_{2.3}が螢石以上の高ヴィッカーズ硬度を有する、という確認に基づき、この非晶質カルコゲナイド膜に形成した高密度レリーフ型位相ホログラム自身をマスターとする直接型押しによって、硬質塩化ビニル・シートに転写された高密度記録複製ホログラムを得た。このとき、マスター・ホログラムの損傷は全くない。直径1.5 mmの複製ホログラムからの再生画像は1%程度の回折効率を有しており(図・4)、ビット・パターンによる再生像評価は優れたホログラム品質を保証している。更に、繰返し複製作業によって、同一特性を示す多数の高密度複製ホログラム・シートが得られ、本技術が実用的な可能性をもつ、初めての複製技術であることを示した。

第7章 結 論

本章では、全編を通しての結論を述べた。

本研究は非晶質カルコゲナイド半導体の光応用技術の開発を企画して、光誘起構造変化の基礎と応用を検討した。まず、光誘起構造変化の物理機構に関して、光誘起構造不規則性と強い電子-格子相互作用の二つの新しい概念を提唱、実証し、これに基づき新しい物理機構モデルを提案した。次に、光化学エッチング現象による高密度画像記録の新技術を示し、更に、新しい光情報



図．4 複製ホログラムからの再生画像（天気図）

転写，複製方法を提案，実証し，大容量情報処理技術の発展に結びつく手段の開発に成功した。

審 査 結 果 の 要 旨

Seを用いた非晶質半導体は、電子写真等に利用されているが、近年Se, Sを主な成分とするGe, As等との化合物半導体は、新しい光情報記録材料として注目され開発研究が活発に行われている。著者は、Se化合物非晶質薄膜の光黒化現象に着目し、その機構の解明を行い、さらにこの薄膜を用いて、高密度光情報記録に成功している。本論文はこれらの成果をまとめたもので、全文7章よりなる。

第1章は序論である。第2章では、カルコゲナイド薄膜の製法とその評価について述べ、光黒化現象の特性を調べるため、X線光電子分光、ならびに、可視及び遠赤外領域での光学特性の測定を行い、光黒化現象は光照射による原子配列構造上の不規則性の増加、及び電子エネルギー構造の変化に起因するものであることを推論している。

第3章では、光吸収端領域における吸収分光特性の温度依存性及び光照射効果の実験から、光誘起構造変化の原因として強い電子-格子相互作用の寄与を提示している。

第4章では、第2, 3章で提示されたモデルを用いて、非晶質カルコゲナイド半導体の光誘起構造変化の機構を統一的に論じている。すなわち、電子の局在化と格子歪による新しい構造配位モデルを提案し、光黒化現象の特徴がこのモデルによってよく説明できることを示している。

第5章では、光誘起構造不規則性の増大にともなう化学腐食速度変化の組成依存性について調べ、光黒化現象のレリーフ型光情報記録への応用を試み、高密度記録に成功している。まず、二光束干渉法により、格子間隔0.5 μm 程度の正弦波状ホログラフィック回折格子を得、つぎに、1.2 mm径のフーリエ変換ホログラムを50 mm \times 50 mmの薄膜に400個記録した高密度位相ホログラムを実現している。このとき光情報記録のレリーフ化によって、記録感度及び再生画像の明るさを飛躍的に増大させている。この成果は高く評価できる。

第6章では、第5章で述べられた光情報記録技術を発展させて、GaAs表面上にホログラフィック回折格子を形成させることに成功したこと、及びカルコゲナイド薄膜の高硬度性を利用し、硬質塩化ビニルシートに転写して複製ホログラムを量産する道をひらいたことについて述べている。

第7章は結論である。

以上要するに、本論文は非晶質カルコゲナイドの光黒化現象について、理論的実験的に検討し、その機構解明に重要な提案を行い、高密度光情報記録及び半導体表面精密加工の方式を開発したもので、電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。